

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-128733

(P2000-128733A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
A 6 1 K	7/00	A 6 1 K	7/00 N 4 C 0 7 6
	9/107		9/107 4 D 0 7 7
B 0 1 F	17/18	B 0 1 F	17/18 4 G 0 6 5
B 0 1 J	13/00	B 0 1 J	13/00 C

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平10-302408	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成10年10月23日(1998.10.23)	(72)発明者	寿田 理和子 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	松原 雅彦 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74)代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 O/W型エマルション及びその製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 油性成分及び液晶形成性乳化剤を含有する油相と水相とからなる系を混合して、上記油性成分を分散質とするO/W型エマルションの予備乳化物を調製し、該予備乳化物を高圧ホモジナイザーを用いて二次乳化させて、上記予備乳化物の10倍以上の粘度を有するO/W型エマルションを製造する。

【効果】 予備乳化物を調製した後、二次乳化工程によって増粘させるので、増粘剤によって増粘する方法と比較して高粘度O/W型エマルションを容易に製造することができるので、高粘度O/W型エマルションの製造方法として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性成分と液晶形成性乳化剤と水相とを含有してなり、上記油性成分を分散質とするO/W型エマルジョンであって、上記油性成分と液晶形成性乳化剤との合計配合量がエマルジョン全体の25～70重量%であり、25℃における粘度が3～80Pa・sであると共に、エマルジョンの平均粒子径が0.1μm以下であることを特徴とするO/W型エマルジョン。

【請求項2】 油性成分及び液晶形成性乳化剤を含有する油相と水相とからなる系を混合して、上記油性成分を分散質とするO/W型エマルジョンの予備乳化物を調製し、該予備乳化物を高圧ホモジナイザーを用いて二次乳化させて、上記予備乳化物の10倍以上の粘度を有するO/W型エマルジョンを製造することを特徴とするO/W型エマルジョンの製造方法。

【請求項3】 上記油相に多価アルコールを添加して上記油性成分を多価アルコールに分散させた後、該分散液に水相を添加・混合して転相させることによって、上記O/W型エマルジョンの予備乳化物を調製する請求項2記載のO/W型エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、O/W型エマルジョン及びその製造方法に関し、更に詳細には高分子化合物等を増粘剤として用いなくてもエマルジョン安定性に優れる高粘度のO/W型エマルジョン及び該O/W型エマルジョンを効率よく製造することができるO/W型エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、O/W型エマルジョンの製造方法としては種々提案されており、O/W型エマルジョンの粘度を増粘するためには、水溶性高分子化合物等を増粘剤として添加することが提案されていた。

【0003】しかしながら、高分子化合物を増粘剤として使用する場合、高分子化合物を膨潤する工程が必須となって、その膨潤工程が製造時間に大きく影響したり、系に増粘剤を混合した時から高粘度を示すために油性成分の分散、乳化物の混練操作に対して不利な条件となり、混練時に温度を上げたり装置に工夫をしたりする必要があった。

【0004】更に、平均粒子径が例えば0.1μm以下の超微粒子からなるO/W型エマルジョンを例えば化粧品用のクリーム等として使用すると、きめが細かく、艶もよいクリームが得られるので好適であり、この場合、さらに上記エマルジョンが高粘度のものであれば、皮膚に使用したときに付着し易く、残存率も高くなって、エマルジョンの使用による皮膚に対する効果が高まるので、系を増粘剤によって増粘させることが考えられるが、増粘剤は、本来、皮膚には何の効果も与えないた

め、皮膚に対する効果付与という点では、余分な成分であった。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高分子化合物等によって増粘しなくても高粘度を有し、かつエマルジョン安定性にも優れた超微粒子からなるO/W型エマルジョンであって、透明乃至は半透明の外観を呈する高粘度のO/W型エマルジョン及びこのような特性を備えたO/W型エマルジョンを効率よく製造することができるO/W型エマルジョンの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、エマルジョン形成のために配合される乳化剤として液晶形成性の乳化剤を使用して、まず、この液晶形成性乳化剤と油性成分とを含有する油相と水相とを混合してO/W型エマルジョンの予備乳化物を調製した後、高圧ホモジナイザーを用いて二次乳化させることによって、後述する実施例に示すように、高分子化合物等を増粘剤として添加しなくても増粘されたO/W型エマルジョンが得られることを見出し、更に、上記予備乳化物を製造するに際して、まず、油相と多価アルコールとを混合し、多価アルコール中に油性成分の微滴を分散させて、例えば油性成分/多価アルコール型エマルジョン等のような分散液を得、次いで、これに水相を添加して連続相が上記多価アルコールを含む水相となるように転相させることにより、前工程で微滴化した油性成分が容易に微細化してより微細、且つ均一な粒子径のO/W型エマルジョンが予備乳化物として得られる上、予備乳化工程の転相時に乳化剤が油-水界面へ集中的に配合して界面張力がより低下するので、液晶形成性乳化剤の添加量が少なくても、また、液晶形成性乳化剤が界面張力低下能の小さいものであっても低エネルギーの機械的剪断力で油性成分が微細化された予備乳化物が得られ、これを更に微細化することによって超微粒子からなるO/W型エマルジョンをより容易に調製することが可能となることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】即ち、本発明は、(1)油性成分と液晶形成性乳化剤と水相とを含有してなり、上記油性成分を分散質とするO/W型エマルジョンであって、上記油性成分と液晶形成性乳化剤との合計配合量がエマルジョン全体の25～70重量%であり、25℃における粘度が3～80Pa・sであると共に、エマルジョンの平均粒子径が0.1μm以下であることを特徴とするO/W型エマルジョン、及び(2)油性成分及び液晶形成性乳化剤を含有する油相と水相とからなる系を混合して、上記油性成分を分散質とするO/W型エマルジョンの予備乳化物を調製し、該予備乳化物を高圧ホモジナイザーを用いて二次乳化させて、上記予備乳化物の10倍以上の粘度を有するO/W型エマルジョンを製造することを特徴と

するO/W型エマルジョンの製造方法を提供する。

【0008】ここで、上記油相に多価アルコールを添加して上記油性成分を上記多価アルコールに分散させた後、該分散液に水相を添加・混合して転相させることによって、上記O/W型エマルジョンの予備乳化物を調製すると、より好適である。

【0009】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明のO/W型エマルジョンは、油性成分及び液晶形成性乳化剤を含有する油相と水相とを混合、乳化させてなり、上記油性成分を分散質の主体とし、連続相を水溶性高分子化合物を所定量以下で含有する水相とするものであって、これらの界面に上記液晶形成性乳化剤が存在するものである。なお、後述する本発明の製造方法において、上記水溶性高分子化合物は、エマルジョン調製時に配合される水相に必ずしも全量配合する必要はなく、エマルジョンを形成した後に配合してもよい。

【0010】ここで、上記油性成分としては、O/W型エマルジョンの種類、目的に応じて衣料用仕上げ剤、化粧料、医薬品、洗浄剤、食品などの各種分野の製品に使用されている疎水性の油性成分を使用することができ、このような油性成分として、具体的には、オリーブ油、バーム油、ヤシ油、オリーブスクアラン、ホホバ油、大豆油、米ぬか油、綿実油、コーン油などの植物油、サメスクアランなどの動物油、パラフィンなどの鉱物油、イソプロピルミリステート、イソプロピルパルミテート、ミリスチン酸オクチルドデシル、ポリシロキサン系などの合成油等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0011】上記油性成分の配合量は、後述する液晶形成性乳化剤との合計配合量が本発明の範囲となる限り、油性成分の種類、O/W型エマルジョンの目的、用途により適宜選定することができるが、通常、O/W型エマルジョン全量に対して3～50%（重量%、以下同様）、好ましくは10～40%、より好ましくは15～30%程度が望ましい。油性成分の配合量が少なすぎると油性成分配合の効果が十分に得られない場合があり、油性成分の配合量が多すぎると油性成分配合の効果が飽和に達してしまうため、経済的に好ましくない。

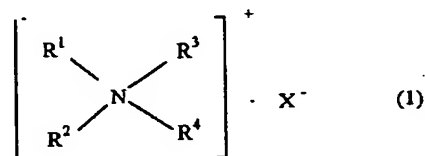
【0012】本発明の液晶形成性乳化剤としては、上記各種分野において使用されているカチオン性、アニオン性、非イオン性、両性乳化剤のうち液晶形成性を有するものを使用することができ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。ここで、液晶形成性とは、乳化剤に対して少量の水を加えて攪拌した際に液晶を形成し、系の粘度が上昇するような性質を有するものであり、ここで形成された液晶はほとんどの場合、偏光顕微鏡によりその像を見ることができる。

【0013】このような液晶形成性乳化剤としては、例えばカチオン性乳化剤の場合、長鎖アルキル基又はアル

ケニル基を有する第4級アンモニウム塩、イミダゾリン塩、イミダゾリニウム塩、アミン塩等が挙げられ、上記第4級アンモニウム塩の長鎖アルキル基又はアルケニル基は、-OH基等の官能基が結合していてもよく、長鎖アルキル基又はアルケニル基が-O-、-CONH-、-COO-等の官能基で分断されていてもよく、具体的には、第4級アンモニウム塩としては下記一般式(1)で示すものが、イミダゾリン塩としては下記一般式(2)で示すものが、また、イミダゾリニウム塩としては下記一般式(3)で示すものが挙げられる。

【0014】

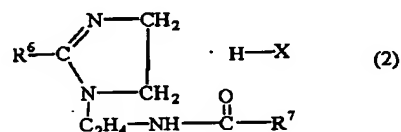
【化1】



(但し、上記式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち2個又は3個の基は無置換又は任意に上記官能基によって置換もしくは分断された炭素数14～24の直鎖又は分岐したアルキル基又はアルケニル基を、 $R^1 \sim R^4$ の残りの基は、炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基又は $-(C_2H_4O)_nH$ (n は1～5の整数)で表される基、 X はハロゲン又は R^5SO_4 (R^5 は炭素数1～3のアルキル基を示す)で表されるモノアルキル硫酸基を示す。)

【0015】

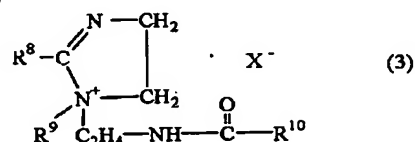
【化2】



(但し、上記式中、 R^6 及び R^7 は、無置換又は任意に上記官能基によって置換もしくは分断された炭素数14～24の直鎖又は分岐したアルキル基又はアルケニル基、 X はハロゲンを示す。)

【0016】

【化3】



(但し、上記式中、 R^8 は炭素数1～4、好ましくは1又は2のアルキル基、 R^9 及び R^{10} は無置換又は任意に上記官能基によって置換もしくは分断された炭素数14～24の直鎖又は分岐したアルキル基又はアルケニル基、 X は上記式(1)の場合と同じ意味を有する。)

【0017】これらのカチオン性乳化剤として、より具

体的には、例えばジバーム油脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ部分硬化バーム油脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ硬化バーム油脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ牛脂アルキルジメチルアンモニウムブロマイド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルオキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ジパルミチルメチルヒドロキシエチルアンモニウムメチルサルフェート、ジステアリルメチルポリオキシエチレン (EO3) アンモニウムクロライド、ジイソステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、ジエイコシルジメチルアンモニウムクロライド、ジベヘニルメチルポリオキシエチレン (EO5) アンモニウムクロライド、ジェルシルジメチルアンモニウムクロライド、ジ〔(2-ドデカノイルアミノ)エチル〕ジメチルアンモニウムクロライド、ジ〔(2-ステアロイルアミノ)プロピル〕ジメチルアンモニウムエチルサルフェート、ジ(2-エチルパルミチル)ヒドロキシエチルメチルアンモニウムメチルサルフェート、トリオレイルメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルモノステアリルメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルモノベヘニルメチルアンモニウムクロライド、モノオレイルジェルシルメチルアンモニウムクロライド、トリステアリルメチルアンモニウムメチルサルフェート、1-オクタデカノイルアミノエチル-2-ヘプタデシルイミダゾリン塩酸塩、1-オクタデセノイルアミノエチル-2-ヘプタデセニルイミダゾリン塩酸塩、メチル-1-牛脂アミドエチル-2-牛脂アルキルイミダゾリニウムメチルサルフェート、メチル-1-ヘキサデカノイルアミドエチル-2-ペンタデシルイミダゾリニウムクロライド、エチル-1-オクタデセノイルアミドエチル-2-ヘプタデセニルイミダゾリニウムエチルサルフェート等を挙げることができる。

【0018】アニオン性乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩などが好適であり、より具体的には、ノニルフェニルエトキシサルフェートナトリウム、ポリオキシエチレン (EO5) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (EO3) アルキル (炭素数12, 13) エーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (EO2) ラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレン (EO6, 5) ノニルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン (EO9, 5) ノニルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン (EO15) ジアルキル (炭素数12~15) フェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン (EO3) セチルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン (EO4) ラウリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレン (EO6) アルキル (炭素数12~15) エーテルリン酸、ポ

リオキシエチレン (EO4) オレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (EO4) ラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシプロピレン (PO21) ブチルエーテルリン酸、ポリオキシプロピレン (PO40) モノブチルエーテルリン酸等を挙げることができる。

【0019】非イオン性乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ポリエチレングリコール、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどを好適に使用することができ、具体的には、例えばポリオキシエチレン (EO4, 2) ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン (EO5, 5) セチルエーテル、ポリオキシエチレン (EO10) モノステアレート、ポリオキシエチレン (EO6) モノオレート、ポリオキシエチレン (EO6) ソルビタンモノステアレート、ヘキサグリセリルモノラウレート、デカグリセリルモノステアレート、デカグリセリルジステアレート、デカグリセリルモノイソステアレート、デカグリセリルジイソステアレート、ポリオキシエチレン (EO1) ポリオキシプロピレン (PO4) セチルエーテル、ポリオキシエチレン (EO5) グリセリルモノステアレート、ポリオキシエチレン (EO5) ノニルフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0020】両性乳化剤としては、例えばアルキルベタイン、2-アルキルイミダゾリン誘導体、グリシンなどを好適に使用することができ、具体的には、例えばヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリン酸アミドプロピルベタイン、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等を挙げることができる。

【0021】本発明の場合、これらの中でも上記非イオン性乳化剤、カチオン性乳化剤がより好適に使用され、特に上記非イオン性乳化剤がより好適に使用される。更に、高圧処理後の粘度増加をより顕著なものとするには、上記非イオン性乳化剤の中でもモノアルキル型のもののみを含むものよりもジアルキル型のものを含む乳化剤がより好ましく、この場合、2種以上の乳化剤を組み合わせることでジアルキル型のものを含むようにしても良い。

【0022】上記液晶形成性乳化剤の配合量は、上記油性成分との合計配合量が本発明の範囲となる限り、乳化剤の種類等により適宜選定することができるが、通常O/W型エマルション全量に対して3~40%、特に10~30%程度が望ましい。液晶形成性乳化剤の配合量が少なすぎると微細エマルションの形成が困難となる場合があり、配合量が多すぎるとゲル化して取り扱いが困難となる場合がある。

【0023】本発明のO/W型エマルションは、上記油

性成分と上記液晶形成性乳化剤との合計配合量がO/W型エマルジョン全量に対して25~70%であることが必要であり、好ましくは30~65%、より好ましくは40~60%である。油性成分と液晶形成性乳化剤との合計配合量が少なすぎると十分な増粘効果が得られず、合計配合量が多すぎると分散媒である水相量が少なくなつてエマルジョンの形成が困難となる。

【0024】そして、上記油性成分と上記液晶形成性乳化剤との配合割合は、特に制限されるものではないが、油性成分：液晶形成性乳化剤（重量比）=1：0.1~1：1.0、特に1：0.3~1：3であることが望ましく、乳化剤の配合割合が大きすぎると油性成分の持つ効果に対して乳化剤の持つべとつき感が増し、商品価値が損なわれる場合がある。乳化剤の配合割合が小さすぎると微細エマルジョンを形成するのが困難となる場合がある。

【0025】本発明の油相は、上記油性成分及び液晶形成性乳化剤以外に、本発明の効果を妨げない限り、必要に応じて油性抗菌剤、油性防腐剤、油性香料等の添加剤を通常の配合量で配合することもできる。なお、これらの油性成分は、二次乳化工程時に配合することもでき、また、O/W型エマルジョン製品の用途等に合せて二次乳化工程後に添加してもよい。

【0026】次に、本発明の水相は、水相成分として、水の他に本発明の効果を妨げない範囲で必要に応じて、各種水溶性有効成分等を通常の使用量で配合することができ、このような水溶性有効成分として、水溶性高分子化合物、後述する多価アルコール、低級アルコール、水溶性防腐剤、水溶性抗菌剤等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0027】なお、これらの水溶性成分は、二次乳化工程時、二次乳化工程後にO/W型エマルジョン製品の用途等に合せて配合することもできる。

【0028】ここで、上記水溶性高分子化合物としては、上記所定値以上の配合によって増粘作用を呈するものを挙げることができ、このような水溶性高分子化合物として、具体的には、例えばポリエチレングリコール、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、デンプン、寒天、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、キサンタンガム、カラギーナン、ローカストビーンガム、アクリル酸メタクリル酸共重合体、カチオン化セルロース、プルラン、ペクチン等が挙げられ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0029】本発明のO/W型エマルジョンの場合、上記水溶性高分子化合物の配合量がエマルジョン全体に対して0.2%以下であることが必要であり、好ましくは

0.1%以下、より好ましくは0.05%以下である。水溶性高分子化合物の配合量が多すぎると、それ自身で系が増粘してしまい、本発明の目的を達成することができない。なお、水溶性高分子化合物の配合量の下限はなく、例えばエマルジョンの安定性をより向上させるなどの目的で水溶性高分子化合物を配合する必要があるければ、無配合であってもよい。

【0030】上記水相の配合量は、特に制限されるものではないが、上記油相との配合割合が油相：水相（重量比）=25：75~70：30、好ましくは30：70~65：35、より好ましくは40：60~60：40であることが望ましい。油相の配合割合が小さすぎると系の粘度が十分に上がらない場合があり、大きすぎると実質上粒子の細密充填を越えてしまい乳化ができない場合がある。

【0031】ここで、本発明の場合、上述したように多価アルコールは水相成分として好適に使用することができ、本発明の製造方法において予備乳化物を調製するに当たり、上記油相と混合して上記油性成分を水相と混合する前に予め微滴化させるために使用しても好適であり、このような多価アルコールとしては、分子中に2個以上の水酸基を有するアルコールであればその種類が特に制限されるものではなく、例えば分子中に2~6個の水酸基を有するアルコールを好適に使用することができ、より具体的には、例えばグリセリン、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、ソルビトール、1,4-ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、1,5-ペンタンジオール等を挙げることができ、これらの中でも特にグリセリン、1,3-ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール等がより好適に使用され、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0032】なお、上記多価アルコールに上記油性成分を分散させた後、水相を混合して予備乳化工程を行う場合、この水相に更に多価アルコールが含有されていても良いのは勿論である。

【0033】上記多価アルコールの配合量は、その種類等によって適宜選定することができるが、予備乳化工程前に上記油相と混合して上記油性成分を予め微滴化させるために使用する場合、通常O/W型エマルジョン全量に対して3~40%、特に3~30%程度が望ましい。また、油相全体に対する配合量は、10~50%、特に25~40%程度が望ましい。多価アルコールの配合量が少なすぎると予備乳化工程前に油性成分を微滴化しておく効果が十分に得られない場合があり、配合量が多すぎると油相が分離して不均一になる場合がある。

【0034】なお、上記配合量は、予備乳化工程前に油相と混合するのに好適な多価アルコールの量であり、上

述したように水相に多価アルコールを配合する場合、水相への配合量を含むものではなく、水相に多価アルコールを配合する場合、O/W型エマルジョン全量に対する多価アルコールの合計配合量は、5~40%、特に10~30%程度となるように配合することが好ましい。

【0035】また、この場合、上記液晶形成性乳化剤との配合割合は、特に制限されるものではないが、乳化剤：多価アルコール（重量比）=1：0.1~1：2、特に1：0.5~1：1.5であることが望ましく、上記範囲以外では微滴化が困難となる場合がある。なお、同様の理由により、上記油性成分との配合割合は、特に制限されるものではないが、油性成分：多価アルコール（重量比）=1：0.1~1：5、特に1：0.3~1：2であることが望ましい。

【0036】そして、上記油性成分、液晶形成性乳化剤及び多価アルコールの合計配合量は、適宜選定することができるが、通常O/W型エマルジョン全量に対して、25~70%、特に30~60%程度が望ましい。合計配合量が少なすぎると十分な増粘効果が得られない場合があり、合計配合量が多すぎると分散媒の水相量が少なくなつてエマルジョンの形成が困難となる場合がある。

【0037】本発明のO/W型エマルジョンは、エマルジョン粒子の平均粒子径が、0.1 μ m以下であり、好ましくは0.01~0.1 μ m、より好ましくは0.01~0.05 μ mであり、このような平均粒子径によって、エマルジョンの外観が透明乃至は半透明を呈することができる。

【0038】なお、本発明においてエマルジョン粒子の平均粒子径は、レーザードップラー方式の粒度分析計を用いて測定することが望ましい。

【0039】更に、本発明のO/W型エマルジョンは、25℃における粘度が3~80Pa \cdot sの範囲にあることが必要であり、好ましくは5~70Pa \cdot s、より好ましくは7~65Pa \cdot sである。粘度が低すぎると例えば化粧用クリーム等として使用する場合、本発明が目的とする皮膚への付着力が得られず、粘度が高すぎると固くなって変形させ難くなるなど取り扱い性が悪くなる。ここで、本発明において、上記粘度を測定する方法は、特に制限されるものではないが、例えば25℃の温度条件下でBH型粘度計を用いて、20rpm、10回転目の値を用いて測定する方法が好適である。

【0040】本発明のO/W型エマルジョンは、平均粒子径が0.1 μ m以下というように非常に微細化されているので、きめが細かく、かつ艶がよい上にエマルジョン粒子の分離や凝集に対する安定性が良好であり、特に水溶性高分子化合物等を増粘剤として配合しなくても高い粘度を有するため、例えば化粧料用クリーム等として使用する場合、べたつきも少なく、使用感が良好であるのみならず、皮膚への付着性も良好なので、使用効果の高い化粧料を得ることができる。

【0041】本発明のO/W型エマルジョンの製造方法は、特に制限されるものでないが、上記油性成分及び液晶形成性乳化剤を含有する油相と上記水相とからなる系を混合して、水相中で油性成分を微細化してO/W型エマルジョンの予備乳化物を形成させる予備乳化工程と、上記予備乳化物を高圧ホモジナイザーを用いて二次乳化させて、油性成分をより一層微細化させると共に、系を増粘させる二次乳化（高圧乳化）工程とを行うことによって、予備乳化物の10倍以上の粘度を有するO/W型エマルジョンを製造する本発明の製造方法によって製造すると、製造効率がよいので好適である。

【0042】ここで、本発明の製造方法の場合、上記予備乳化工程として、上記油相と上記多価アルコールとからなる系を混合して、多価アルコール中で油性成分を微細化して例えば油性成分/多価アルコール型エマルジョンを調製する微細化工程を行った後、上記分散液に水相を添加、混合して、連続相を上記多価アルコールを含む水相に転相させることによって予備乳化物を形成させる工程を採用すると、油性成分をより容易に微細化することができるので、より好適である。

【0043】以下、本発明の製造方法を、予備乳化工程と予備乳化工程における微細化工程と二次乳化工程とに分けて説明する。

【0044】本発明の予備乳化工程は、上述したように油性成分及び液晶形成性乳化剤を含有する油相と水相とからなる系を混合して、油性成分を分散質の主体とする予備乳化物を形成するものである。ここで、油相を調製する際の諸条件は適宜選定されるが、上記油性成分と液晶形成性乳化剤とを均一に混合溶解させるには、油性成分に液晶形成性乳化剤を添加し、これらを60~90℃、特に65~80℃で混合溶解させることが望ましい。温度が低すぎると液晶形成性乳化剤の親水性が増して油性成分との混合溶解が困難となる場合があり、温度が高すぎると油性成分及び液晶形成性乳化剤が熱劣化しやすくなる場合がある。

【0045】ここで、本発明の油相調製工程における油性成分と液晶形成性乳化剤との混合溶解を行う装置は、特に制限されず、従来より使用されているパドルミキサー、プロペラミキサー、アジホミキサー等のように高剪断羽根と掻き取り羽根とからなる攪拌機を備えた乳化釜などの攪拌装置を使用することができ、攪拌条件はこれら装置の通常の使用範囲にて行い、全体が均一に混合溶解するまで攪拌を続けることが望ましい。

【0046】なお、本発明において使用される乳化釜は温度コントロール機能を備えたものが望ましく、温度コントロール機能としては、具体的には、外部熱交換によるリサイクルライン、コイル、槽外側のジャケット等が挙げられるが、効率を考えるとこれらの中でもジャケットを用いることが好ましい。

【0047】次に、本発明の予備乳化工程は、上記油相

と水相とを混合して、O/W型エマルジョンの予備乳化物を得るものであり、この場合、これらを添加する順序は特に制限されず、例えば全部を同時に添加することもでき、また、これらを加温する必要がある場合、その加温方法も特に制限されず、例えば油相と水相とを攪拌槽に仕込んだ後にこれらを同時に加温することもできるが、作業性を考慮すれば、予め油相は加温した状態にあるので、ここに所定温度に加温した水相を添加して、混合することが望ましい。

【0048】ここで、予備乳化物を調製する際の温度は、液晶形成性乳化剤の種類等によって適宜選定されるが、通常30～70℃、より好ましくは30～60℃が好適である。温度が低すぎると乳化が困難となったり、ゲル化する場合があり、高すぎると液晶形成性乳化剤の親水性が弱く、細かい粒子が形成できない場合がある。従って、上記油相を高い温度で溶解した場合は、水相と混合する際に、所定温度に冷却することが望ましい。

【0049】上記予備乳化物を調製する装置は、特に制限されず、従来より使用されている攪拌装置を使用することができるが、アジホモミキサー等の高剪断羽根と掻き取り羽根とを備えた乳化釜で行うことが好ましい。この際の攪拌条件は、これらの装置の通常の使用範囲にて行い、全体が均一な半透明状態又は白濁状態となるまで混合、攪拌を行うことが望ましい。なお、この工程において使用される攪拌槽（乳化釜）も上記油相調製工程と同様の温度コントロール機能を備えることが望ましい。

【0050】この予備乳化工程によって得られる予備乳化物は、25℃における粘度が、30～2,000 mPa・s、好ましくは50～1,000 mPa・s、より好ましくは80～800 mPa・sが望ましく、平均粒子径は10 μm以下、好ましくは5 μm以下、より好ましくは3 μm以下となるように全体が均一に乳化されていることが望ましい。なお、上記予備乳化物の好適な平均粒子径の下限は特に制限されるものではなく、予備乳化工程で可能な限り微細化されていることが次の二次乳化工程の効率を良くする上で好ましい。

【0051】このような予備乳化物は、通常乳化、転相乳化、D相乳化等の種々の乳化方法によって得ることができるが、後述する微滴化工程によって、上記油性成分を予め微滴化させておく方法がより好適であり、より好ましくは、油性成分/多価アルコール型エマルジョン状態、即ち、予備乳化の途中で上記油性成分が上記液晶形成性乳化剤を介して多価アルコール中で粒子をつくるような系を通してから水相と接触すると、微滴化効率の面で望ましい。

【0052】この微滴化工程は、上記油相と上記多価アルコールとを混合するものであり、この場合、添加順序、攪拌装置、攪拌条件は、上記予備乳化工程と同様であるが、この工程の場合、攪拌する際の温度は、油性成分を微滴化させる際の効率を考慮すると、上記油相調製

工程の温度と同様であることが望ましい。

【0053】上記微滴化工程後に、上記水相を添加、混合することによって、油性成分が多価アルコール中に微滴化分散した例えば油/多価アルコール型エマルジョンのような分散液を転相させて、水相と多価アルコールとからなる連続相（分散媒）中に微細化した油滴粒子が分散した上記粘度及び平均粒子径のO/W型エマルジョンの予備乳化物を容易に得ることができる。なお、この分散工程を行った後、水相を添加する際には、上記と同様の理由により、分散液の温度を上記乳化工程の温度に冷却した後、水相と混合することが望ましい。

【0054】本発明の二次乳化工程は、上記予備乳化物を高圧ホモジナイザーを用いて高圧乳化することによって、予備乳化工程で微細化された油滴粒子を更に微細化すると共に、予備乳化物を増粘させて、予備乳化物の10倍以上の粘度、好ましくは10～1,000倍、より好ましくは20～800倍の粘度を有するO/W型エマルジョンを調製するものであり、これによって本発明の上記O/W型エマルジョンを製造することができる。

【0055】この二次乳化工程で使用される高圧ホモジナイザーとしては、例えば500 MPa以上の高圧でホモジナイズできるものであれば、その種類は特に制限されず、具体的には、例えばゴーリンホモジナイザー（商品名、APV ラニー社製）、マイクロフルイダイザー（商品名、マイクロフルイデックス インターナショナル社製）、アルティマイザー（商品名、スギノマシン社製）、ナノマイザー（商品名、ナノマイザー社製）、NS型高圧ホモジナイザー（商品名、Niro-Soavi, S. p. A社製）等を挙げることができる。これらの装置を用いて高圧乳化する際の諸条件は適宜選定されるが、高圧ホモジナイザー圧力条件は、40～250 MPa、特に70～250 MPaであることが望ましい。圧力が低すぎると予備乳化物を十分に増粘させることが困難となる場合があり、圧力が高すぎると発熱が激しくO/W型エマルジョンが解乳化する場合がある。

【0056】なお、高圧乳化時のエマルジョン温度は、例えば液晶形成性乳化剤として上記非イオン性乳化剤を使用する場合、曇点を持つものは高圧処理中であっても使用する乳化剤の曇点以下の温度が維持されるように処理前の系の温度を設定したり、高圧処理中のエマルジョン系が流動性を維持するような温度域で処理を行うなどというように乳化剤の種類やエマルジョン系の性質などに合わせて設定する必要があり、高圧処理によって系の温度は例えば100 MPaで1回通過させることによって大体+25℃程上昇するので、通常、10～40℃、特に20～30℃とすることが望ましい。温度が低すぎると液の粘度が上昇し、流動性が悪くなる場合があり、高すぎると高圧乳化時の発熱によりエマルジョンが解乳化する場合がある。

【0057】本発明の二次乳化工程は、上記予備乳化工

程で得られた予備乳化物を高圧ホモジナイザーを用いて、粘度が上記のように増加するまで数回通過させて増粘処理するものであり、通常、1〜2回通過させることによって、エマルション粘度を高圧処理前の10倍以上に増大させることができる。

【0058】本発明の製造方法の場合、予め予備乳化工程で油滴粒子表面に液晶形成性乳化剤が集中的に配向しているため、高圧処理を行った際にもエマルションの分離や凝集に対する安定性に優れた超微粒子O/W型エマルションを得ることができ、更に、高分子化合物等を増粘剤として使用しなくても二次乳化工程によって増粘することができるので、上記のような高粘度で透明乃至は半透明の外観を呈する本発明のO/W型エマルションを容易に調製することが可能となる。なお、本発明の製造方法は、本発明のO/W型エマルション以外のO/W型エマルションであっても好適に製造することができるのは勿論である。

【0059】

【発明の効果】本発明のO/W型エマルションは、平均粒子径が0.1 μm 以下というように非常に微細化されているので、きめが細かく、艶もよい上に、エマルションの安定性も良好であり、水溶性高分子化合物などを増粘剤として使用しなくても所望の高粘度を有するので、べたつきも少なく、例えば化粧料用クリーム等として使用すると、使用感が良好で、皮膚への付着性、滞留性に

油相

油性成分 : オリーブスクワラン 30%
 液晶形成性乳化剤 : デカグリセリルモノステアレート 10%
 その他の成分 : 濃グリセリン 10%
 プロピルパラベン 0.6%

水相

水溶性成分 : ジプロピレングリコール 10%
 メチルパラベン 0.2%

精製水 : バランス (合計100%)

【0064】上記組成となるように油相の各成分をアジホモミキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程度、全体が目視で均一と認められるまで混合溶解させて油相を調製し、この油相を60℃付近まで冷却した後、予め上記水相の組成に従って調製して50℃に保温しておいた水相と50℃で10分間混合して予備乳化物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した後、マイクロフルイデックス インターナショナル株式会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を100MPaとし、処理回数1回の条件で高圧乳化処理してO/W型エマルションを得た。

【0065】上記予備乳化物の粘度は80mPa・s (25℃)であった。一方、高圧処理後の高粘度O/W型エマルションの粘度は7,400mPa・s (25℃)、平均粒子径は0.1 μm 、外観は半透明であった。

優れ、適用効果が高い上、透明乃至は半透明の外観を呈するという特長を持つ化粧料を得ることができる。

【0060】従って、本発明のO/W型エマルションは、例えばクリーム、美容液等のスキンケア、フェイスクケア製品などの皮膚用化粧料、毛髪用化粧料、リンス、トリートメント、衣料用仕上げ剤、医薬品液剤などの化粧品、医薬品、繊維処理製品等の各種分野の製品に好適に使用することができる。

【0061】そして、本発明の製造方法によれば、予備乳化物を調製した後、二次乳化工程によって増粘させるので、増粘剤によって増粘する方法と比較して高粘度O/W型エマルションを容易に製造することができるので、高粘度O/W型エマルションの製造方法として好適であり、特に本発明のO/W型エマルションを製造効率よく調製することができる。

【0062】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、以下の組成において%は、重量%を意味する。また、以下の例において、粘度はBH型粘度計を用いて上述した方法で測定し、エマルションの平均粒子径は日機装(株)製の粒度分析計であるマイクロトラックUPAを用いて測定した。

【0063】[実施例1]

<組成>

【0066】上記高粘度O/W型エマルションは、一見するとゲルのように見えるが、水希釈により容易に分散した。これはこの高粘度エマルションの中に既にしっかりとO/W型エマルションが作られていることの証で、高分子化合物などにより粘度を出しているゲルとは全く異なった物であることが認められた。更に、偏光顕微鏡で上記O/W型エマルションを観察したところ、異方性が認められないことから、高粘度液晶状態でもないことが確認された。

【0067】また、得られたO/W型エマルションを50℃で1ヶ月間保存した後、及び室温で6ヶ月間保存した後、それぞれ目視観察したところ、いずれの保存条件の場合であっても分離安定性は良好であることが認められた。

【0068】[実施例2]

油相

油性成分 : オリーブスクワラン 20%
 液晶形成性乳化剤 : デカグリセリルモノイソステアレート 15.6%
 その他の成分 : 濃グリセリン 15%
 プロピルパラベン 0.6%、

水相

水溶性成分 : ジアロピレングリコール 10%
 メチルパラベン 0.2%

精製水 : バランス (合計100%)

【0069】上記組成となるように油相の各成分をアジ
 ホモキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程
 度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解
 させて油相を調製し、この油相を50℃付近まで冷却し
 た後、予め上記水相の組成に従って調製して35℃に保
 温しておいた水相と35℃で10分間混合して予備乳化
 物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した
 後、マイクロフルイデックス インターナショナル株式
 会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を100M

Paとし、処理回数1回の条件で高圧乳化処理してO/
 W型エマルジョンを得た。

【0070】上記予備乳化物の粘度は535mPa・s
 (25℃)であった。一方、高圧処理後の高粘度O/W
 型エマルジョンの粘度は7,200mPa・s(25
 ℃)、平均粒子径は0.017μm、外観は透明であ
 り、その他の性状は上記実施例1と同様であった。

【0071】[実施例3]

油相

油性成分 : オリーブスクワラン 15%
 液晶形成性乳化剤 : デカグリセリルジイソステアレート 11.7%
 その他の成分 : 濃グリセリン 10%
 プロピルパラベン 0.6%、

水相

水溶性成分 : ジアロピレングリコール 10%
 メチルパラベン 0.2%

精製水 : バランス (合計100%)

【0072】上記組成となるように油相の各成分をアジ
 ホモキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程
 度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解
 させて油相を調製し、この油相を50℃付近まで冷却し
 た後、予め上記水相の組成に従って調製して35℃に保
 温しておいた水相と35℃で10分間混合して予備乳化
 物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した
 後、マイクロフルイデックス インターナショナル株式
 会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を100M

Paとし、処理回数1回の条件で高圧乳化処理してO/
 W型エマルジョンを得た。

【0073】上記予備乳化物の粘度は340mPa・s
 (25℃)であった。一方、高圧処理後の高粘度O/W
 型エマルジョンの粘度は8,500mPa・s(25
 ℃)、平均粒子径は0.015μm、外観は透明であ
 り、その他の性状は上記実施例1と同様であった。

【0074】[実施例4]

油相

油性成分 : サメスクワラン 25%
 液晶形成性乳化剤 : デカグリセリルモノステアレート 12.5%
 その他の成分 : 濃グリセリン 5%
 1,3-ブチレングリコール 5%
 プロピルパラベン 0.6%、

水相

水溶性成分 : ジアロピレングリコール 10%
 メチルパラベン 0.2%

精製水 : バランス (合計100%)

【0075】上記組成となるように油相の各成分をアジ
 ホモキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程
 度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解
 させて油相を調製し、この油相を60℃付近まで冷却し

た後、予め上記水相の組成に従って調製して50℃に保
 温しておいた水相と50℃で20分間混合して予備乳化
 物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した
 後、マイクロフルイデックス インターナショナル株式

会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を150MPaとし、処理回数1回の条件で高圧乳化処理してO/W型エマルジョンを得た。

【0076】上記予備乳化物の粘度は220mPa・s (25℃)であった。一方、高圧処理後の高粘度O/W

油相

油性成分 : 流動パラフィン 25%
 液晶形成性乳化剤: デカグリセリルジイソステアレート 12.25%
 その他の成分 : 濃グリセリン 12.25%
 プロピルパラベン 0.6%、

水相

水溶性成分 : ジアロビレングリコール 10%
 メチルパラベン 0.2%

精製水 : バランス (合計100%)

【0078】上記組成となるように油相の各成分をアジホモキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解させて油相を調製し、この油相を60℃付近まで冷却した後、予め上記水相の組成に従って調製して40℃に保温しておいた水相と40℃で10分間混合して予備乳化物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した後、マイクロフルイデックス インターナショナル株式会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を120MPaと

油相

油性成分 : オリーブスクワラン 30%
 液晶形成性乳化剤: デカグリセリルモノイソステアレート 20%
 その他の成分 : 濃グリセリン 20%
 プロピルパラベン 0.6%、

水相

水溶性成分 : ジアロビレングリコール 10%
 メチルパラベン 0.2%

精製水 : バランス (合計100%)

【0081】上記組成となるように油相の各成分をアジホモキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解させて油相を調製し、この油相を60℃付近まで冷却した後、予め上記水相の組成に従って調製して50℃に保温しておいた水相と50℃で5分間混合して予備乳化物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した後、マイクロフルイデックスインターナショナル株式会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を100MPaと

油相

油性成分 : オリーブスクワラン 25%
 液晶形成性乳化剤: デカグリセリルモノイソステアレート 12.5%
 多価アルコール : グリセリン 6.25%
 ジアロビレングリコール 6.25%

その他の成分 : プロピルパラベン 0.6%、

水相

水溶性成分 : ジアロビレングリコール 15%
 メチルパラベン 0.2%

型エマルジョンの粘度は50,400mPa・s (25℃)、平均粒子径は0.04μm、外観は半透明であり、その他の性状は上記実施例1と同様であった。

【0077】[実施例5]

Paとし、処理回数1回の条件で高圧乳化処理してO/W型エマルジョンを得た。

【0079】上記予備乳化物の粘度は160mPa・s (25℃)であった。一方、高圧処理後の高粘度O/W型エマルジョンの粘度は23,600mPa・s (25℃)、平均粒子径は0.025μm、外観は半透明であり、その他の性状は上記実施例1と同様であった。

【0080】[実施例6]

し、処理回数1回の条件で高圧乳化処理してO/W型エマルジョンを得た。

【0082】上記予備乳化物の粘度は1,550mPa・s (25℃)であった。一方、高圧処理後の高粘度O/W型エマルジョンの粘度は70,000mPa・s (25℃)、平均粒子径は0.03μm、外観は半透明であり、その他の性状は上記実施例1と同様であった。

【0083】[実施例7]

精製水 : バランス (合計 100%)

【0084】上記組成となるように油性成分、液晶形成性乳化剤及びその他の成分（プロピルパラベン）をアジホモミキサーに仕込み、これらを75℃で30分間程度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解させ、次いで上記多価アルコールを添加して75℃で5分間混合して油性成分／多価アルコール型エマルジョンを形成し、このエマルジョンを15分間かけて50℃まで冷却した後、予め上記水相の組成に従って調製しておいた水相を添加して50℃で5分間混合してO/W型エマルジョンの予備乳化物を調製した。この予備乳化物を

25℃まで冷却した後、マイクロフルイデックス インターナショナル株式会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を110MPaとし、処理回数3回の条件で高圧乳化処理してO/W型エマルジョンを得た。

【0085】上記予備乳化物の粘度は60mPa・s（25℃）であった。一方、高圧処理後の高粘度O/W型エマルジョンの粘度は5,000mPa・s（25℃）、平均粒子径は0.018μm、外観は透明であり、その他の性状は上記実施例1と同様であった。

【0086】〔実施例8〕

油相

油性成分 : 流動パラフィン 25%

液晶形成性乳化剤 : ジオレイルオキシエチルジメチルアンモニウムクロライド 6%

多価アルコール : エチレングリコール 5%

水相

水溶性成分 : pH調整剤（塩酸） 適量
（エマルジョンをpH3に調整）

ケーソン* 適量

精製水 : バランス (合計 100%)

* : 商品名（抗菌剤）ローム アンド ハース CO製

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンと

2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンとの混合物

【0087】上記組成となるように油性成分及び液晶形成性乳化剤をアジホモミキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解させ、次いで上記多価アルコールを添加して70℃で5分間混合して油／多価アルコール型エマルジョンを形成し、このエマルジョンを15分間かけて50℃まで冷却した後、予め上記水相の組成に従って調製しておいた水相を添加して50℃で5分間混合してO/W型エマルジョンの予備乳化物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した後、マイクロフルイデック

ス インターナショナル株式会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を70MPaとし、処理回数11回の条件で高圧乳化処理してO/W型エマルジョンを得た。

【0088】上記予備乳化物の粘度は800mPa・s（25℃）であった。一方、高圧処理後のO/W型エマルジョンの粘度は80,000mPa・s（25℃）、平均粒子径は0.07μm、外観は半透明であり、その他の性状は上記実施例1と同様であった。

【0089】〔比較例1〕

油相

油性成分 : オリーブスクワラン 20%

非液晶形成性乳化剤 : ラウリル硫酸ナトリウム (SDS) 10%

その他の成分 : グリセリン 10%
プロピルパラベン 0.6%

水相

水溶性成分 : ジアロピレングリコール 10%
メチルパラベン 0.2%

精製水 : バランス (合計 100%)

【0090】上記組成となるように油相の各成分をアジホモミキサーに仕込み、これらを70℃で30分間程度、全体が目視によって均一と認められるまで混合溶解させて油相を調製し、この油相を50℃まで冷却した後、予め上記水相の組成に従って調製して50℃に保温しておいた水相と50℃で10分間混合して予備乳化物を調製した。この予備乳化物を25℃まで冷却した後、

マイクロフルイデックスインターナショナル株式会社製のマイクロフルイダイザーの処理圧力を100MPaとし、処理回数3回の条件で高圧乳化処理してO/W型エマルジョンを得た。

【0091】上記予備乳化物の粘度は10mPa・s（25℃）であり、高圧処理後のO/W型エマルジョンは、粘度が15mPa・s（25℃）、平均粒子径が

0.025 μ m、外観は半透明であり、増粘されていないことだけが異なりその他の性状は上記実施例1と同様であった。

フロントページの続き

(72)発明者 梅澤 宏明
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
(72)発明者 貴山 健太郎
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

Fターム(参考) 4C076 AA07 BB31 DD08F DD34A
DD37R DD38 DD39F DD46F
FF43
4D077 AA05 AA09 AB08 AB10 AB11
AB12 AC03 BA07 BA12 BA13
BA14 BA15 BA20 CA04 CA12
CA18 DC02Y DC02Z DC12Y
DC16Z DC36Z DC38Y DC39Y
DC42Y DC54Y DC71Y DC71Z
DD32Y
4G065 AA01 AB03X AB05X AB12X
AB28X AB32X AB33X AB38X
BA01 BA03 BA04 BA05 BA06
BA07 BB06 CA03 DA01 DA02
EA01 EA03 EA04 FA01 GA01